

Multilayer tube having an electrically conductive inner layer

Patent Number: EP0730115

Publication date: 1996-09-04

Inventor(s): JADAMUS HANS DR (DE); RIES HANS DR (DE); ROEBER STEFAN DR (DE)

Applicant(s): HUELS CHEMISCHE WERKE AG (DE)

Requested
Patent: ☐ EP0730115, B1

Application
Number: EP19960100449 19960113

Priority Number
(s): DE19951007025 19950301

IPC
Classification: F16L11/127

EC
Classification: F16L9/12K

Equivalents: BR9600855, CA2170576, ☐ DE19507025, ES2118007T, ☐ JP8261374

Cited
Documents: WO9321466; WO9409303; EP0582301; DE1283615; GB2211266; EP0470606;
EP0582302; BE632328; DE2420753; US4303457; GB2018780; WO9530105

Abstract

In a laminated plastic pipe with an outside layer of thermoplastic moulding compsn. (I) and an inside layer of electrically conductive thermoplastic moulding compsn. (II), the novelty is (II) contains graphite fibrils (III).

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 730 115 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

04.09.1996 Patentblatt 1996/36

(51) Int. Cl.⁶: **F16L 11/127**

(21) Anmeldenummer: **96100449.6**

(22) Anmeldetag: **13.01.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **01.03.1995 DE 19507025**

(71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
D-45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:

- **Jadamus, Hans, Dr.**
D-45768 Marl (DE)
- **Ries, Hans, Dr.**
D-45772 Marl (DE)
- **Röber, Stefan, Dr.**
D-22453 Hamburg (DE)

(54) **Mehrschichtrohr mit elektrisch leitfähiger Innenschicht**

(57) Verbesserte Mehrschichtrohre mit elektrisch leitfähiger Innenschicht enthalten folgende Schichten:

- I. Außenschicht aus einer thermoplastischen Formmasse und
- II. Innenschicht aus einer elektrisch leitfähigen thermoplastischen Formmasse, die Graphit-Fibrillen enthält.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtrohre werden insbesondere zum Transport (petro)chemischer Stoffe sowie im Kraftfahrzeugsektor zum Durchleiten von Brems-, Kühl- und Hydraulikflüssigkeiten sowie Kraftstoff verwendet.

EP 0 730 115 A1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mehrschichtrohr, dessen Innenschicht durch Zusatz von Graphit-Fibrillen dauerantistatisch ausgerüstet ist.

Mehrschichtrohre auf Basis von Polyamiden sind bekannt (DE-OSS 41 12 662, 41 12 668, 41 37 430, 41 37 431, 41 37 434, 42 07 125, 42 14 383, 42 15 608, 42 15 609, 42 40 658, 43 02 628, 43 10 884, 43 26 130, die nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen P 43 36 289.3, P 43 36 290.7, P 43 36 291.5 und P 44 10 148.1 sowie WO-A-93/21466, EP-A-0 198 728 und EP-A-0 558 373). Stand der Technik ist, daß die Innenschicht durch Zusatz von Ruß oder Kohlenstoffasern leitfähig ausgerüstet werden kann (siehe hierzu auch DE-OS 40 25 301).

Die Verwendung derart leitfähig eingestellter Innenschichten ist jedoch mit einer Reihe von Nachteilen verbunden:

a) Sie sind nur ungenügend beständig gegen peroxidhaltige Kraftstoffe (sour gas). Dies äußert sich zum Beispiel darin, daß nach Lagerung in sour-gas-haltigen Kraftstoffen (z. B. nach der Ford-Spezifikation FLTM AZ 105-01, PN 180 oder nach der GM-Spezifikation GM213M, PN 50) bereits nach relativ kurzer Zeit eine gravierende Verschlechterung der Kälteschlagzähigkeit auftritt.

b) Nach Knicken, Thermoformen oder nach längerem Kontakt mit Kraftstoff weisen die Schichten starke Einbußen in der Leitfähigkeit auf, die bis zum vollständigen Verlust führen kann.

c) Die Oberflächenrauigkeit führt an Verbindungen mit üblichen Anschlußelementen (Quick-Connectoren) zu Leckagen.

d) Durch die hohe Ruß- oder Faserbelastung der Formmassen ergibt sich bei der Extrusion ein hoher Druckaufbau. Dies bedingt eine Absenkung der Produktionsgeschwindigkeit auf unwirtschaftlich niedrige Werte.

e) Die Verwendung von Kohlenstoffasern bewirkt eine unerwünschte Zunahme der Biegesteifigkeit.

f) Schließlich wird bei den üblichen Zugabemengen an Ruß die Kälteschlagzähigkeit auf unerwünschte Weise verringert.

Es stellte sich daher die Aufgabe, Mehrschichtrohre mit elektrisch leitfähiger Innenschicht herzustellen, bei denen diese Nachteile vermieden werden.

Diese Aufgabe wird durch ein Mehrschichtrohr gelöst, das folgende Schichten enthält:

I. Außenschicht bestehend aus einer thermoplastischen Formmasse und

II. Innenschicht bestehend aus einer elektrisch leitfähigen thermoplastischen Formmasse,

dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähige Formmasse Graphit-Fibrillen enthält.

Darüber hinaus können noch weitere Schichten enthalten sein, beispielsweise eine Sperrschicht für Kraftstoffkomponenten, wie sie dem Stand der Technik (siehe die vorgenannten Patentanmeldungen) entspricht, als Zwischenschicht. Die Sperrschicht kann gegebenenfalls mittels eines Haftvermittlers mit den benachbarten Schichten adhäsiv verbunden werden.

Die Außenschicht kann beispielsweise aus einer Polyamid-Formmasse oder aus einer Polyolefin-Formmasse bestehen. Weitere geeignete Werkstoffe für die Außenschicht sind Formmassen aus thermoplastischen Polyestern oder Polyesterelastomeren. Als Innenschicht geeignet sind beispielsweise Formmassen auf Basis von Polyamid, Polyolefinen, thermoplastischen Polyestern oder Fluorpolymeren.

Als Polyamid kommen hierbei in erster Linie aliphatische Homo- und Copolyamide in Frage. Als Beispiel seien die 4.6-, 6.6-, 6.12-, 8.10-, 10.10-Polyamide o. ä. genannt. Bevorzugt werden 6-, 10.12-, 11-, 12- sowie 12.12-Polyamide. [Die Kennzeichnung der Polyamide entspricht internationaler Norm, wobei die erste(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl des Ausgangsdiamins und die letzte(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl der Dicarbonsäure angeben. Wird nur eine Zahl genannt, so bedeutet dies, daß von einer α , ω -Aminocarbonsäure bzw. von dem davon abgeleiteten Lactam ausgegangen worden ist - H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Seite 272, VDI-Verlag (1976).]

Sofern Copolyamide verwendet werden, können diese z. B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure als Co-säure bzw. Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Trimethylhexamethylen-diamin, Hexamethylen-diamin o. ä. als Codiamin enthalten.

Die Herstellung dieser Polyamide ist bekannt (z. B.: D. B. Jacobs, J. Zimmermann, *Polymerization Processes*, S. 424 - 467; Interscience Publishers, New York (1977); DE-AS 21 52 194).

Ebenfalls geeignet als Polyamide sind gemischt aliphatisch/aromatische Polykondensate, wie sie z. B. in den US-PSS 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606, 3 393 210 bzw. in Kirk-Othmer;

Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Aufl., Vol. 18, Wiley & Sons (1982), S. 328 und 435, beschrieben werden. Weitere als Polyamide geeignete Polykondensate sind Poly(etheresteramide) bzw. Poly(etheramide). Derartige Produkte werden z. B. in den DE-OSS 27 12 987, 25 23 991 und 30 06 961 beschrieben.

Das Molekulargewicht (Zahlenmittel) der Polyamide liegt oberhalb von 4 000, vorzugsweise oberhalb von 10 000. Bevorzugt liegt hierbei die relative Viskosität (η_{rel}) im Bereich von 1,65 bis 2,4.

Die Polyamide können bis zu 40 Gew.-% andere Thermoplaste enthalten, sofern diese die erfindungsgemäßen Eigenschaften nicht stören. Insbesondere seien hier Polycarbonat [H. Schnell, **Chemistry and Physics of Polycarbonates**, Interscience Publishers, New York (1981)], Acrylnitril/Styrol/Butadien- [Houben-Weyl, **Methoden der organischen Chemie**, Bd. 14/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, S. 393 - 406; **Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie**, 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), S. 279 - 284], Acrylnitril/Styrol/Acrylat- [Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), S. 277 - 295], Acrylnitril/Styrol-Copolymersate [Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), S. 273 ff.] oder Polyphenylenether (DE-OSS 32 24 691 und 32 24 692, US-PSS 3 306 874, 3 306 875 u. 4 028 341) genannt.

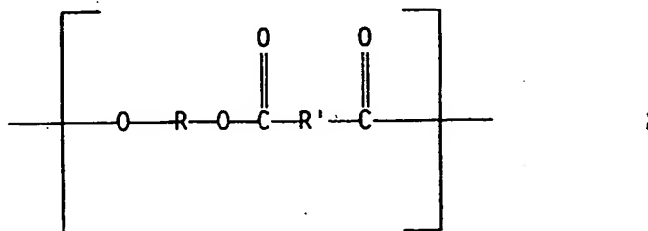
Sofern erforderlich, können die Polyamide schlagzäh eingestellt werden. Geeignete Modifier sind z. B. Ethylen/Propylen- oder Ethylen/Propylen/Dien-Copolymere (EP-A-0 295 076), Polypentenylen, Polyoctenylen oder statistische bzw. blockartig aufgebaute Copolymere aus alkenylaromatischen Verbindungen mit aliphatischen Olefinen oder Dienen (EP-A-0 261 748). Weiterhin können als schlagzähmachende Kautschuke Kern/Schale-Kautschuke mit einem zähelastischen Kern aus (Meth)Acrylat-, Butadien- oder Styrol/Butadien-Kautschuk mit Glastemperaturen $T_g < -10^\circ\text{C}$ verwendet werden, wobei der Kern vernetzt sein kann. Die Schale kann aus Styrol und/oder Methylmethacrylat und/oder weiteren ungesättigten Monomeren aufgebaut sein (DE-OSS 21 44 528, 37 28 685). Der Anteil an schlagzähmachender Komponente ist so zu wählen, daß die gewünschten Eigenschaften nicht verschlechtert werden.

Die genannten Polyamide werden für sich oder in Gemischen eingesetzt.

Als Polyolefin kommen Homopolymere und Copolymere von α -Olefinen mit 2 bis 12 C-Atomen infrage, beispielsweise von Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen. Weiterhin geeignet sind Copolymere und Terpolymere, die zusätzlich zu diesen Monomeren weitere Monomere, insbesondere Diene, enthalten, wie beispielsweise Ethyliden-norbornen, Cyclopentadien oder Butadien.

Bevorzugte Polyolefine sind Polyethylen und Polypropylen. Grundsätzlich kann hiervon jeder handelsübliche Typ eingesetzt werden. So kommen beispielsweise infrage: lineares Polyethylen hoher, mittlerer oder niedriger Dichte, LDPE, Ethylencopolymere mit kleineren Mengen (bis maximal ca. 40 Gew.-%) an Comonomeren wie n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Styrol, Vinylalkohol, Acrylsäure, Glycidylmethacrylat o. ä., isotaktisches oder ataktisches Homopolypropylen, Randomcopolymere von Propen mit Ethen und/oder 1-Buten, Ethylen-Propylen-Blockcopolymere und dergleichen mehr. Derartige Polyolefine können auch eine Schlagzähkomponente wie z. B. EPM- oder EPDM-Kautschuk oder SEBS enthalten. Darüber hinaus können sie auch, dem Stand der Technik entsprechend, funktionelle Monomere wie Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure oder Vinyltrimethoxysilan aufgepfropft enthalten.

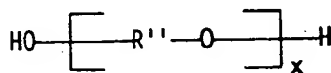
Die thermoplastischen Polyester weisen nachstehende Grundstruktur auf:



dabei stellt R einen divalenten verzweigten oder nichtverzweigten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atomen, in der Kohlenstoffkette und R' einen divalenten aromatischen Rest mit 6 bis 20, vorzugsweise 8 bis 12, C-Atomen im Kohlenstoffgerüst dar.

Als Beispiele für die bei der Herstellung einzusetzenden Diole seien Ethylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, Hexamethylenglykol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol o. ä. genannt.

Bis zu 25 Mol-% des genannten Diols können durch ein Diol mit nachstehender allgemeiner Formel



ersetzt sein, wobei R'' einen zweiwertigen Rest mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet und x einen Wert von 2 bis 50 annehmen kann.

Bevorzugt als Dirole werden Ethylenglykol und Tetramethylenglykol eingesetzt.

Als bei der Herstellung einzusetzende aromatische Dicarbonsäure kommen z. B. Terephthalsäure, Isophthalsäure, 1,4-, 1,5-, 2,6- bzw. 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure oder deren polyesterbildende Derivate, wie z. B. Dimethylester, in Frage.

Bis zu 20 Mol-% dieser Dicarbonsäuren können durch aliphatische Dicarbonsäuren, wie z. B. Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure u. a. ersetzt sein.

Die Herstellung der thermoplastischen Polyester gehört zum Stand der Technik (DE-OSS 24 07 155, 24 07 156; Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Seite 65 ff, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1980).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester weisen eine Viskositätszahl (J-Wert) im Bereich von 80 bis 240 cm³/g auf.

Bevorzugte thermoplastische Polyester sind Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat.

Sofern erforderlich, können die Polyester schlagzäh eingestellt werden.

Als Fluorpolymere sind beispielsweise Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymere (ETFE; z. B. Tefzel 200 von DuPont oder Hostafion ET 6235 von Hoechst), Tetrafluorethylen-Hexafluorpropen-Vinylidenfluorid-Terpolymere (THV; z. B. Hostafion TFB von Hoechst), Ethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymere (ECTFE; z. B. Halar von Ausimont) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) geeignet. Diese Polymeren können Weichmacher enthalten; die Verwendung von weichmacherefreien Fluorpolymeren ist jedoch bevorzugt. ETFE, THV und ECTFE sind beispielsweise in H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 4. Auflage, Kapitel 2.1.7 (Fluor-Kunststoffe) beschrieben.

Herstellung und Struktur von Polyvinylidenfluorid sind ebenfalls bekannt (Hans R. Kricheldorf, *Handbook of Polymer Synthesis*, Part A, Verlag Marcel Dekker Inc. New York - Basel - Hongkong, S. 191 f.; *Kunststoff-Handbuch*, 1. Auflage, Band XI, Carl Hanser Verlag München (1971), S. 403 ff.).

Es können erfindungsgemäß auch Polymere auf Basis von Polyvinylidenfluorid enthalten sein, die bis zu 40 Gew.-% andere Monomere aufweisen. Als solche zusätzlichen Monomeren seien beispielsweise genannt: Trifluorethylen, Ethylen, Propen und Hexafluorpropen.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Polyvinylidenfluorid weist in der Regel einen Melt Flow-Index von < 17 g/10 min., vorzugsweise von 2 bis 13 g/10 min. (DIN 53 735) auf, gemessen bei 230 °C und unter einer Belastung von 5 kg.

Graphit-Fibrillen sind bekannt. Sie werden beispielsweise in *Plastics World*, November 1993, Seite 10 f beschrieben. Es handelt sich um winzige Fasern aus kristallinem Graphit. Beim derzeit kommerziell erhältlichen Material liegt ihr durchschnittlicher Durchmesser in der Größenordnung um 0,01 micron mit einem L/D-Verhältnis in der Größenordnung um 500 : 1 bis 1 000 : 1. Grundsätzlich geeignet für den Zweck der vorliegenden Erfindung sind auch Graphitfibrillen, wie sie in den WO-Anmeldungen Nr. 8603455, 8707559, 8907163, 9007023 und 9014221 sowie in JP-A-03287821 beschrieben sind.

Der Gehalt an Graphitfibrillen in der Innenschicht beträgt in der Regel 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%.

Die gegebenenfalls vorhandene Sperrschicht für Kraftstoffkomponenten kann im Rahmen der Erfindung beliebig gewählt werden. Sie kann beispielsweise aus einer Formmasse auf Basis von thermoplastischem Polyester, Polyvinylidenfluorid (PVDF), ETFE, THV, Polyolefinen oder Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) bestehen. Hinsichtlich geeigneter Ausführungen sei auf die in der Beschreibungseinleitung genannten Patentanmeldungen verwiesen.

Als thermoplastischer Polyester wird hierbei bevorzugt Polybutylenterephthalat verwendet.

Die erfindungsgemäßen Rohre werden vorzugsweise durch Coextrusion hergestellt. Die Herstellung von Mehrschichtrohren durch Coextrusion ist Stand der Technik.

Die Dicke der Innenschicht wird so gewählt, daß einerseits ein gebildetes elektrisches Potential zuverlässig abgeleitet werden kann, andererseits aber aus Kostengründen möglichst wenig Material benötigt wird. Die Innenschicht kann hierbei sehr dünn sein, beispielsweise zwischen 0,01 und 0,1 mm. Für bestimmte Einsatzzwecke können jedoch auch Dicken von 0,2 bis 0,3 mm vorteilhaft sein. Im allgemeinen verhält sich die Dicke der Innenschicht zur Dicke der Außenschicht bzw. zur Summe der Dicken der übrigen Schichten wie 1 : 5 bis 1 : 100.

Die erfindungsgemäßen Rohre weisen eine gute sour-gas-Beständigkeit auf und erfüllen beispielsweise die Ansprüche der Ford-Spezifikation WSL-M98D28-A gegenüber Kraftstoff nach Ford FLTM AZ 105-01 bzw. PN180 sowie der GM-Spezifikation GM213M gegenüber PN50.

Sie verhindern darüber hinaus wirkungsvoll den Aufbau hoher Spannungen und erfüllen beispielsweise die GM-Spezifikation GM213M (Entwurf April 1993), Punkt 4.19. Ihr Oberflächenwiderstand ist bevorzugt kleiner als $10^6 \Omega/\text{sq}$. Dies gilt auch nach mehrfachem Knicken und nach Kraftstofflagerung.

Bevorzugt eingesetzt werden die erfindungsgemäßen Kunststoffrohre zum Transport (petro)chemischer Stoffe bzw. im Kraftfahrzeugsektor zum Durchleiten von Brems-, Kühl- und Hydraulikflüssigkeiten sowie Kraftstoff, insbesondere auch methanol- oder ethanolhaltigem Kraftstoff. Eine weitere

Verwendung der mehrschichtigen Rohre besteht darin, daß aus ihnen Hohlkörper wie Tankbehälter oder Einfüllstutzen, insbesondere für den Kraftfahrzeugsektor, hergestellt werden. Die Herstellung dieser Hohlkörper erfolgt beispielsweise durch einen der Coextrusion nachgeschalteten Blasformprozeß.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Kunststoffrohre als Förderleitung für Feststoffe verwendet werden. Gerade brennbare, pulverige bzw. staubförmige Feststoffe wie z. B. Mehl müssen in antistatisch ausgerüsteten Leitungen gefördert werden, um Staubexplosionen zu vermeiden.

Im folgenden soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden. Mit Buchstaben gekennzeichnete Beispiele sind nicht erfindungsgemäß. Alle Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent.

Beispiele

Eingesetzte Materialien:

PA 1: Polyamid 12 (η_{rel} : 2,1; weichmacherhaltig, schlagzähmodifiziert; 60 mmol/kg Aminoendgruppen; 10 mmol/kg Carboxylendgruppen; VESTAMID® X 7297 der HÜLS AG).

PA 2: Polyamid 12 (η_{rel} : 2,1; weichmacherhaltig, schlagzähmodifiziert; 15 mmol/kg Aminoendgruppen; 40 mmol/kg Carboxylendgruppen; VESTAMID® X 7293 der HÜLS AG).

PES 1: Entsprechend DE-A-42 40 658 modifiziertes VESTODUR® 1000 der HÜLS AG (Homopolybutylenterephthalat).

PVDF 1: Polyvinylidenfluorid (Melt Flow-Index 13 g/10 min.; DYFLOR® LE der HÜLS AG).

PVDF 2: Entsprechend DE-A-43 26 130 modifiziertes PVDF 1.

GF 1: Graphitfibrillen der Firma Hyperion Catalysis International, Typ BN.

GF 2: Graphitfibrillen der Firma Hyperion Catalysis International, Typ CC.

Leitruß: KETJENBLACK EC 300 J der Akzo Chemie.

Die Herstellung der Mischungen erfolgte in einem Zweischnellenknetter bei einer Massetemperatur von 260 °C.

Die Rohre wurden auf einer Laborextrusionsanlage mit einem Fünfschichtwerkzeug hergestellt (bei der Herstellung der Zwei-, Drei- und Vierschichtrohre bleiben die nicht benötigten Kanäle geschlossen).

Es wurden Rohre mit 8 mm Außendurchmesser und einer Gesamtwandstärke von 1 mm hergestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften der Rohre

Bei- spiel	Schichtaufbau	Druck- be- darf ^{a)}	Kälteschlagprüfung bei -40 °C nach SAE J 2043			Oberflächenwiderstand nach GM 213 M [Ω/sq]				Leckage am Quick- Conne- tor ^{d)} [g/Tag]
			Nullprobe	1000 h, PN 180, 23 °C nach Ford- spezifil ^{b)}	1000 h, PN 50, 40 °C nach GM 213 M ^{c)}	Nullprobe	Nach 5fachem Knicken	Lagerung 1000 h in PN 180, 23 °C	Lagerung 1000 h in PN 50, 40 °C	
1	0,4 mm PA 1 0,2 mm PES 1 0,3 mm PA 1 0,1 mm PA 2 mit 5 % GF 1	150 bar	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	5·10 ³	5·10 ⁴	8·10 ³	2·10 ⁴	0,11
2	0,4 mm PA 1 0,2 mm PES 1 0,3 mm PA 1 0,1 mm PA 2 mit 3 % GF 2	135 bar	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	10 ⁴	10 ⁵	5·10 ⁴	7·10 ⁴	0,09

Tabelle 1: Fortsetzung

Bei- spiel	Schichtaufbau	Druck- be- darf ^{a)}	Kälteschlagprüfung bei -40 °C nach SAE J 2043			Oberflächenwiderstand nach GM 213 M [N/sq]				Leckage am Quick- Conne- tor ^{d)} [g/Tag]
			Nullprobe	1000 h, PN 180, 23 °C nach Ford- spezifk. b)	1000 h, PN 50, 40 °C nach GM 213 M ^{c)}	Nullprobe	Nach 5fachem Knicken	Lagerung 1000 h in PN 180, 23 °C	Lagerung 1000 h in PN 50, 40 °C	
3	0,4 mm PA 2 0,2 mm PVDF 2 0,3 mm PA 2 0,1 mm PA 2 mit 5 % GF 1	150 bar	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	5·10 ³	3·10 ⁴	9·10 ³	2·10 ⁴	0,11
4	0,4 mm PA 2 0,2 mm PVDF 2 0,3 mm PA 2 0,1 mm PA 2 mit 3 % GF 2	135 bar	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	2·10 ⁴	3·10 ⁵	5·10 ⁴	8·10 ⁴	0,10

Tabelle 1: Fortsetzung

Bei- spiel	Schichtaufbau	Druck- be- darf ^{a)}	Kälteschlagprüfung bei -40 °C nach SAE J 2043			Oberflächenwiderstand nach GM 213 M [0/sq]				Leckage am Quick- Conne- tor ^{d)} [g/Tag]
			Nullprobe	1000 h, PN 180, 23 °C nach Ford- spezifk. ^{b)}	1000 h, PN 50, 40 °C nach GM 213 M ^{c)}	Nullprobe	Nach Stachem Knicken	Lagerung 1000 h in PN 180, 23 °C	Lagerung 1000 h in PN 50, 40 °C	
S	0,9 mm PA 2 0,1 mm PA 2 mit 5 % GF 1	135 bar	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	4-10 ³	3-10 ⁴	6-10 ⁴	10 ⁴	c)
A	0,4 mm PA 1 0,2 mm PES 1 0,3 mm PA 1 0,1 mm PA 2 mit 20 % Leit- ruß	320 bar	ohne Bruch	nicht bestanden	nicht bestanden	10 ⁸	10 ⁹	10 ⁹	10 ¹¹	0,18

Tabelle I: Fortsetzung

Bei- spiel	Schichtaufbau	Druck- be- darf ^{a)}	Kälteschlagprüfung bei -40 °C nach SAE J 2043			Oberflächenwiderstand nach GM 213 M [Ω/sq]				Leckage am Quick- Conne- tor ^{d)} [g/Tag]
			Nullprobe	1000 h, PN 180, 23 °C nach Ford- Spezifik. ^{b)}	1000 h, PN 50, 40 °C nach GM 213 M ^{c)}	Nullprobe	Nach 5fachem Knicken	Lagerung 1000 h in PN 180, 23 °C	Lagerung 1000 h in PN 50, 40 °C	
B	0,4 mm PA 1 0,2 mm PES 1 0,3 mm PA 1 0,1 mm PA 2 mit 15 % Leit- ruß	280 bar	ohne Bruch	nicht bestanden	nicht bestanden	10 ¹⁰	10 ¹²	10 ¹¹	10 ¹³	0,17

Tabelle 1: Fortsetzung

Bei- spiel	Schichtaufbau	Druck- be- darf ^{a)}	Kälteschlagprüfung bei -40 °C nach SAE J 2043			Oberflächenwiderstand nach GM 213 M [Ω/sq]				Leckage am Quick- Conne- d) tor [g/Tag]
			Nullprobe	1000 h, PN 180, 23 °C nach Ford- spezifik ^{b)}	1000 h, PN 50, 40 °C nach GM 213 M ^{c)}	Nullprobe	Nach 5fachem Knicken	Lagerung 1000 h in PN 180, 23 °C	Lagerung 1000 h in PN 50, 40 °C	
C	0,4 mm PA 2 0,2 mm PVDF 2 0,3 mm PA 2 0,1 mm PA 2 mit 20 % Leit- ruß	320 bar	ohne Bruch	nicht bestanden	nicht bestanden	10 ⁸	e)	e)	e)	e)

Tabelle I: Fortsetzung

Bei- spiel	Schichtaufbau	Druck- be- darf ^{a)}	Kälteschlagprüfung bei -40 °C nach SAE J 2043			Oberflächenwiderstand nach GM 213 M [Ω/sq]				Leckage am Quick- Con- tor ^{d)} [g/Tag]
			Nullprobe	1000 h, PN 180, 23 °C nach Ford- spezifik ^{b)}	1000 h, PN 50, 40 °C nach GM 213 M ^{c)}	Nullprobe	Nach Stachem Knicken	Lagerung 1000 h in PN 180, 23 °C	Lagerung 1000 h in PN 50, 40 °C	
D	0,9 mm PA 2 0,1 mm PA 2 mit 10 % Leit- ruß	260 bar	ohne Bruch	ohne Bruch	nicht bestanden	¹³ 10	e)	e)	e)	e)
E	0,9 mm PA 2 0,1 mm PA 2 mit 20 % Leit- ruß	315 bar	nicht bestanden	e)	e)	⁸ 10	e)	e)	e)	e)

Tabelle 1, Fortsetzung

Beispiel	Schichtaufbau	Druck- be- darf ^{a)}	Kälteschlagprüfung bei -40 °C nach SAE J 2043			Oberflächenwiderstand nach GM 213 M [Ω/sq]				Leckage am Quick- Conne- tor ^{d)} [g/Tag]
			Nullprobe	1000 h, PN 180, 23 °C nach Ford- spezif. ^{b)}	1000 h, PN 50, 40 °C nach GM 213 M ^{c)}	Nullprobe	Nach 5fachem Knicken	Lagerung 1000 h in PN 180, 23 °C	Lagerung 1000 h in PN 50, 40 °C	
6	0,8 mm PA 2 0,1 mm PVDF 2 0,1 mm PVDF 1 mit 4 % GF 1	210 bar	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	10 ⁵	5·10 ⁵	4·10 ⁵	4·10 ⁵	0,13
F	0,8 mm PA 2 0,1 mm PVDF 2 0,1 mm PVDF 1 mit 15 % Leit- ruß	280 bar	nicht bestanden	e)	e)	10 ⁶	e)	e)	e)	0,22

- a) bei Extrusion der Innenschicht, 15 m/min
- 5 b) Konditionierung der Rohre mit sour-gas-haltigem Kraftstoff (1000 h Durchfluß von PN 180 bei 23 °C gemäß Ford WSL-M98D28-A, Pkt. 3.4.10)
- c) Konditionierung der Rohre mit sour-gas-haltigem Kraftstoff (1000 h Durchfluß von PN 50 bei 40 °C gemäß GM213M, Pkt. 4.10)
- 10 d) Prüfung mit FAM B, 60 °C, 4 bar Überdruck in einem Permeationstester analog der Opel-Spezifikation GME 08 100, Pkt. 7.8
- e) nicht geprüft.

Patentansprüche

- 20 1. Mehrschichtiges Kunststoffrohr, das folgende Schichten enthält:
 - I. Außenschicht bestehend aus einer thermoplastischen Formmasse und
 - 25 II. Innenschicht bestehend aus einer elektrisch leitfähigen thermoplastischen Formmasse,dadurch gekennzeichnet,
daß die elektrisch leitfähige Formmasse Graphit-Fibrillen enthält.
- 30 2. Kunststoffrohr gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenschicht 1 bis 30 Gew.-% Graphit-Fibrillen enthält.
3. Kunststoffrohr gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenschicht 1,5 bis 10 Gew.-% und bevorzugt 2 bis 7 Gew.-% Graphit-Fibrillen enthält.
- 35 4. Kunststoffrohr gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht aus einer Polyamid-Formmasse, einer Polyolefin-Formmasse oder einer Polyester- bzw. Polyesterelastomer-Formmasse besteht.
- 40 5. Kunststoffrohr gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenschicht aus einer Polyamid-Formmasse, einer Polyolefin-Formmasse, einer Polyesterformmasse oder einer Fluorpolymer-Formmasse besteht.
- 45 6. Kunststoffrohr gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluorpolymer ein Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymeres (ETFE), ein Tetrafluorethylen-Hexafluorpropen-Vinylidenfluorid-Terpolymeres (THV), ein Ethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymeres (ECTFE) oder ein Polyvinylidenfluorid (PVDF) ist.
- 50 7. Kunststoffrohr gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das PVDF ein Homopolymeres oder ein Copolymeres von Vinylidenfluorid mit bis zu 40 Gew.-% anderer Monomerer ist.
- 55

EP 0 730 115 A1

8. Kunststoffrohr gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß es zusätzlich eine Sperrschicht für Kraftstoffkomponenten als Zwischenschicht enthält.
- 5 9. Kunststoffrohr gemäß Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Sperrschicht aus einer Polyester-Formmasse, einer PVDF-Formmasse oder einer EVOH-Formmasse besteht.
- 10 10. Kunststoffrohr gemäß Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Polyester Polybutylenterephthalat verwendet wird.
- 11 11. Kunststoffrohr gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß sich die Dicke der Innenschicht zur Dicke der Außenschicht bzw. zur Summe der Dicken der übrigen Schichten
wie 1 : 5 bis 1 : 100 verhält.
12. Verwendung des Kunststoffrohrs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Transport (petro)chemischer Stoffe.
- 20 13. Verwendung des Kunststoffrohrs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 im Kraftfahrzeugsektor zum Durchleiten
von Brems-, Kühl- und Hydraulikflüssigkeiten sowie Kraftstoff.
14. Verwendung des Kunststoffrohrs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Hohlkörpern.
- 25 15. Verwendung des Kunststoffrohrs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Einfüllstutzen oder
Tankbehältern im Kraftfahrzeugsektor.
- 30 16. Verwendung des Kunststoffrohrs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 als Förderleitung für Feststoffe.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 0449

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	WO-A-93 21466 (ITT) * Zusammenfassung * * Seite 4, Zeile 18 - Seite 5, Zeile 10 * * Seite 6, Zeile 30 - Seite 7, Zeile 36 * * Seite 11, Zeile 28 - Seite 12, Zeile 23 * * Anspruch 20 * ---	1-5,8, 12,13	F16L11/127
A	WO-A-94 09303 (ITT) * Seite 7, Zeile 30 - Seite 8, Zeile 23 * * Seite 9, Zeile 10 - Seite 10, Zeile 28 * * Seite 10, Zeile 33 - Seite 12, Zeile 24 * * Seite 12, Zeile 33 - Seite 13, Zeile 5 * * Ansprüche 23-29 * ---	1-5,8, 12,13	
A	EP-A-0 582 301 (TOKAI RUBBER IND LTD) * Zusammenfassung * * Seite 1, Zeile 52 - Seite 3, Zeile 4 * * Seite 3, Zeile 39 - Zeile 55 * * Seite 4, Zeile 17 - Zeile 29 * * Tabellen 2,3 * * Ansprüche 1-3,6-9 * ---	1-7, 11-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) F16L
A	DE-B-12 83 615 (ATLAS CORP.) * Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 16 * * Spalte 2, Zeile 38 - Spalte 3, Zeile 10 * * Ansprüche 1,2 * --- -/--	1-3,12, 15,16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
BERLIN	22.April 1996		Schaeffler, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 (03.92) (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 0449

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	GB-A-2 211 266 (SHRINEMARK LIMITED) * Zusammenfassung * * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 8 * * Seite 3, Zeile 22 - Seite 4, Zeile 15 * * Ansprüche 1,6 *	1-3,13	
A	EP-A-0 470 606 (INVENTA AG) * Seite 2, Zeile 39 - Zeile 56 * * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 6 * * Tabelle 1 *	1,4,5,12	
D,A	& DE-A-40 25 301 (EMS INVENTA ET AL.)		
A	EP-A-0 582 302 (TOKAI RUBBER IND LTD) * Seite 3, Zeile 16 - Zeile 43 * * Tabellen 3-5 * * Ansprüche 6-9 *	1-7,13	
A	BE-A-632 328 (RAYBESTOS-MANHATTAN) * Seite 4, Zeile 25 - Seite 5, Zeile 27 * * Seite 6, Zeile 3 - Zeile 25 * * Seite 10, Zeile 8 - Seite 11, Zeile 3 * * Anspruch 13 *	1-3,13	
A	DE-B-24 20 753 (EHLERS ET AL.) * Spalte 2, Zeile 59 - Spalte 3, Zeile 14 * * Anspruch 1 *	1	
A	US-A-4 303 457 (JOHANSEN HANS A ET AL)		
A	GB-A-2 018 780 (BRISTOL COMPOSITE MAT)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort	Abchlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	22. April 1996	Schaeffler, C	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument -/- : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 01.91 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 0449

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,X	WO-A-95 30105 (ITT MFG ENTERPRISES) 9.November 1995 * Seite 7, Zeile 33 - Seite 8, Zeile 24 * * Seite 11, Zeile 23 - Zeile 36 * * Seite 17, Zeile 6 - Zeile 36 * * Abbildung 1 *	1-11	
P,A	-----	12-16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 22.April 1996	Prüfer Schaeffler, C
<p>KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/92 (P4/C03)

THIS PAGE BLANK (USPTO)